

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48277 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 163/00,
B32B 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14133

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2001 (04.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 62 009.4 13. Dezember 2000 (13.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE];
Hans-Bunte-Strasse 4, 69123 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: SCHEFFLER, Ingolf, Henkel Kommanditge-
sellschaft auf Aktien, Patente (VTP), 40191 Düsseldorf
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GARNAULT,
Anne-Marie [FR/FR]; Les Babises, F-58200 Al-
ligny-Cosne (FR). BROUTTIER, Marie-France
[FR/FR]; 20, la Croix Arnay, F-58220 Donzy (FR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTILAYER METAL SANDWICH MATERIALS COMPRISING EPOXY-BASED ADHESIVE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGE METALL-SANDWICH-MATERIALIEN MIT EPOXIDBASISIERTEN KLEBERSYS-
TEMEN

(57) Abstract: The invention relates to thermosetting binding agent compositions based on at least one solid and/or liquid epoxy resin, on a flexibilizing epoxy compound and on an elastomer-modified epoxy resin and, optionally, on latent hardeners. The inventive compositions are suited for producing multilayer laminates, which are comprised of two outer metal sheets and of an intermediate layer consisting of this binding agent matrix and, optionally, of a textile construction incorporated in the binding agent. These multilayer laminates are suited for producing lightweight parts for use in the manufacturing of machines, vehicles, or devices and, in particular, for the manufacturing of automobiles. The invention permits the production of weight-optimized parts that exhibit a high level of strength and, optionally, acoustic and/or reinforcing effects.

(57) Zusammenfassung: Wärmehärtbare Bindemittel - Zusammensetzungen auf der Basis mindestens eines festen und/oder flüssigen Epoxidharzes, einer flexibilisierenden Epoxidverbindung und einem Elastomer-modifizierten Epoxidharz sowie ggf. latenten Härtern eignen sich zur Herstellung mehrschichtigen Laminaten, die auf zwei äusseren Metallblechen und einer Zwischenschicht aus dieser Bindemittelmatrix sowie ggf. einem in das Bindemittel eingebundenen Flächengebilde bestehen. Diese mehrschichtigen Laminat eignen sich zur Herstellung von Leicht-Bauteilen für den Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau sowie insbesondere für den Automobilbau. Es lassen sich so gewichtsoptimierte Bauteile mit hoher Festigkeit sowie ggf. akustischen und/oder versteifenden Wirkungen herstellen.



WO 02/48277 A1

MEHRSCHICHTIGE METALL-SANDWICH-MATERIALIEN MIT EPOXIDBASISIERTEN KLEBERSYSTEMEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Laminat aus zwei äußeren Metallblechen und einer Zwischenschicht enthaltend eine organische Bindemittelmatrix sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser mehrschichtigen Lamine.

Mehrschichtige Lamine und Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Laminen finden überall dort breite Anwendung, wo es darauf ankommt spezifisch leichte Strukturen bei hohem Festigkeits- und / oder Steifigkeitsniveau einzusetzen.

Spezifisch leichte Werkstoffe werden in steigendem Maße im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Automobilbau eingesetzt, um das Gewicht z.B. der Fahrzeuge zu reduzieren. Beispielsweise werden Aluminium, Faserverbundwerkstoffe oder auch hochfeste Karosseriestähle eingesetzt. Der Einsatz von immer höher festen Werkstoffen mit immer dünneren Blechstärken kann zwar in sehr vielen Fällen die Festigkeitsanforderungen erfüllen, nicht jedoch die Anforderungen an die Steifigkeit der Bauteile. Der Leichtbau mit immer dünneren Blechstärken stößt vor allem dort an Grenzen wo, geometrisch bedingt, durch reduzierte Querschnitte der Bauteile deren Steifigkeit den Anforderungen an die Gebrauchstüchtigkeit nicht mehr genügt. Beispiele für bekannte Mehrschichtverbunde sind Stegbleche, Höcker- und Trapez-Verbundbleche in ihren vielfältigen Ausführungsformen. Durch Umformung hergestellte Geometrien mit einer innen liegenden, stützenden Zwischenlage bilden dabei die Grundlage für die technischen Lösungen dieser Art von Leichtbauweisen. Als Zwischenlagen eignen sich dabei unter anderem Schaumkernfüllungen mit polymeren Schäumen oder auch mit metallischen Schäumen oder anorganischen Schäumen auf silikatischer Basis.

Bevorzugte technische Anwendungen findet heute vor allem ein dreischichtiger Werkstoffverbund aus zwei Deckblechen und einer Zwischenschicht aus einem

2

viskoelastischen Material. Diese Art von Verbundblechen werden auf Grund der relativ dünnen Zwischenschicht, die in der Regel kaum zur Steifigkeitserhöhung beiträgt, hauptsächlich wegen ihrer schwingungsdämpfenden Eigenschaften verwendet.

Aus der DE-A-3905871 ist ein Verbundmaterial zur Wärmeisolierung und / oder Schalldämpfung bekannt, das auf mindestens einer Seite eine strukturelle Hüllschicht aus einer thermisch stabilen Metallfolie aufweist. Als Isolationsschicht wird ein thermisch beständiges, hochporöses, anorganisches Material vorgeschlagen, beispielsweise aufgeschäumtes Glas mit schwammartiger Struktur oder Gasbeton oder aufgeschäumte keramische oder tonmineralische Materialien. Als Anwendung für dieses Verbundmaterial im Automobilbereich werden Auspuffbereiche eines Automobils vorgeschlagen.

Aus der DE-A-3935120 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschicht-Verbundplatten bekannt, bei dem diese Verbundplatte aus einer Deckel- und Bodenplatte besteht und dazwischen liegend ein Stegmaterial aus Draht oder ein Metallgitter als Stegmaterial aufweist, welches vor seiner Verbindung mit den äußeren Metalltafeln unter Abflachung seiner Gitterknotenpunkte verformt wird. Dadurch werden vergrößerte Verbindungsflächen zwischen dem Metallgitter und den Metalltafeln geschaffen, die auch Umformungen ermöglichen sollen. Die Schrift führt zwar aus, daß die Verbindung des Metallgitters mit den Deckblechen grundsätzlich durch Klebvorgänge geschehen kann, jedoch soll sie vorzugsweise durch Verschweißprozesse erfolgen. Nähere Angaben über geeignete Klebstoffe sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Die WO 00/13890 beschreibt geklebte Mehrschicht-Verbundplatten und Verfahren zur Herstellung von Mehrschicht-Verbundplatten, die aus zwei äußeren Metallplatten bestehen, welche als obere und untere Basisplatten dienen und welche an eine deformierbare verbindende Zwischenschicht gebunden sind. Dabei wird das in der Zwischenschicht liegende verformbare Stegmaterial mit der Deckel- und Bodenplatte mittels eines aufschäumenden Klebers verbunden, der die im Verbund verbleibenden Hohlräume ausfüllt. Das zwischen den Metallplatten

liegende Stegmaterial kann als dabei aus einem Streckmetallgitter, einem Drahtgitter oder einem Stegblech bestehen und es kann eine mehrlagige Abfolge aus Streckmetallgittern, Drahtgittern, Stegblechen mit für den Kleber undurchlässigen oder durchlässigen Zwischenblechen beinhalten. Eine Lehre über geeignete Zusammensetzungen des Klebers ist dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Angesichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, Bindemittel bereitzustellen, die zur Herstellung von mehrschichtigen Laminaten geeignet sind, insbesondere für Lamine, die aus äußeren Metallblechen und einer Zwischenschicht aufgebaut sind.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen, sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung von mehrschichtigen Laminaten, die aus zwei äußeren Metallblechen und einer Zwischenschicht aus einer Bindemittelmatrix und ggf. einem darin eingebundenen Flächengebilde hergestellt werden können, wobei die Bindemittel - Zusammensetzung mindestens ein Epoxidharz (a), eine flexibilisierte Epoxyverbindung (b) und ein Elastomer - modifiziertes Epoxidharz (c) enthält.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Bindemittel so zusammengesetzt, daß es die Herstellung von Gewichts-optimierten, leichten Laminaten mit akustischer und / oder versteifender Wirkung gestattet. Hierzu kann das Bindemittelsystem beispielsweise " chemische " Treibmittel enthalten, oder expandierbare Mikrohohlkugeln oder expandierte Mikrohohlkugeln.

Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung des vorgenannten mehrschichtigen Laminats, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte beinhaltet:

- a) Auftragen der erfindungsgemäß zu verwendenden, Epoxidharz-Zusammensetzung mit Hilfe einer Breitschlitzdüse oder einem Walzenauftragsgerät auf eine Blechtafel,
- b) ggf. Aufbringen des Flächengebildes auf die Epoxidharz - Zusammensetzung,



- c) Fügen der zweiten Blechtafel,
- d) ggf. Verpressen des Verbundes auf den vorbestimmten Abstand,
- e) Aushärten der Epoxid-Klebmittelschicht durch Erwärmung des Verbundes auf Temperaturen zwischen 80 °C - 250°C, vorzugsweise zwischen 160 °C und 200 °C.

Der letztgenannte Schritt e) kann ggf. auch mehrstufig erfolgen. Dazu kann die Bindemittel - Zusammensetzung in einer ersten Aushärtungsstufe vorgehärtet werden. Anschließend kann das Mehrschicht - Laminat an sich bekannten Umformungsprozessen und Ausstanzprozessen unterworfen werden, so daß beispielsweise vorgeformte Karosseriebauteile aus dem Laminat herstellbar sind, die in einem späteren Arbeitsschritt mit herkömmlichen Fügungsverfahren wie Kleben und / oder Schweißen, Nieten, Schrauben, Bördeln zusammengefügt werden. Die endgültige Aushärtung der Bindemittelschicht erfolgt dann in einem späteren Verfahrensschritt z.B. im Lackofen nach der Elektrotauchlackierung der Rohkarosse eines Fahrzeugs.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Auftrag der vulkanisierbaren Kautschuk - Zusammensetzung nicht direkt auf eine Blechtafel sondern in einer Art "Transferverfahren" auf einen Zwischenträger. Dieser Zwischenträger kann eine antiadhäsiv ausgerüstete Abdeckfolie sein, es kann aber auch das (verstärkende) Flächengebilde der Zwischenschicht für das Mehrschichtlaminat sein. In der letztgenannten Ausführungsform kann die Bindemittelschicht für die Zwischenlagerung mit einer Abdeckfolie versehen sein, die ggf. vor dem Aufbringen des Bindemittel-beschichteten Flächengebildes auf die Blechtafeln entfernt wird.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Epoxidharz - Zusammensetzung eignen sich eine Vielzahl von flexibilisierten Epoxidharz - Zusammensetzungen, beispielhaft erwähnt seien die Zusammensetzungen, die in der EP-A-354498, der EP-A-591307, der WO 00/20483, der WO 00/37554 sowie den noch unveröffentlichten Anmeldungen DE 10017783.2 sowie DE 10017784.0 genannt werden. Wie bereits erwähnt, enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden

Bindemittel-Zusammensetzungen mindestens ein Epoxidharz, eine flexibilisierte Epoxyverbindung und ein Elastomer- modifiziertes Epoxidharz sowie in der Regel einen latenten Härter, der bei Erwärmen der Zusammensetzungen die Vernetzung des Bindemittels bewirkt.

Als Epoxidharze eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxygruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 50000, vorzugsweise zwischen 170 und 5000, variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin. Weitere geeignete Polyphenole als Basis für die Polyglycidylether sind die bekannten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd oder Acetaldehyd vom Typ der Novolakharze.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Die bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharze haben in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 480, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtsbereich von 182 bis 350.

Bei Raumtemperatur feste Epoxidharze sind ebenfalls aus Polyphenolen und Epichlorhydrin erhältlich, besonders bevorzugt sind hier solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol F mit einem Schmelzpunkt zwischen 45°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 80°C. Von den flüssigen Epoxidharzen unterscheiden sich letztere im wesentlichen durch ihr höheres Molekulargewicht, wodurch diese bei Raumtemperatur fest werden. Erfindungsgemäß haben die festen Epoxidharze ein Epoxidäquivalentgewicht von ≥ 400 , besonders bevorzugt ist ein Epoxidäquivalentgewicht von 450 bis etwa 900.

Als flexibilisierend wirkende Epoxyharze können die Umsetzungsprodukte von aminoterminierten Polyalkylenglykolen (Jeffamine, Fa. Huntsman) mit einem Überschuß an flüssigen Polyepoxiden eingesetzt werden. Derartige Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der WO 93/00381 offenbart. Weiterhin besonders geeignet sind die di- oder trifunktionellen aminoterminierten Polyoxytetramethylenglycole, auch Poly-THF genannt. Außerdem sind aminoterminierte Polybutadiene als Umsetzungskomponenten für flexibilisierend die wirkenden Epoxyharze geeignet, fernerhin Aminobenzoessäureester von Polypropylenglykolen, Polyethylenglykolen oder Poly-THF (bekannt unter dem Handelsnamen "Versalink oligomeric Diamines" der Firma Air Products). Die aminoterminierten Polyalkylenglykole oder Polybutadiene haben Molekulargewichte zwischen 400 und 6000. Grundsätzlich können auch Umsetzungsprodukte von Mercapto-funktionellen Prepolymeren oder flüssige

Thiokol-Polymere mit einem Überschuß an Polyepoxiden als flexibilisierende Epoxidharze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugt sind auch die Umsetzungsprodukte von polymeren Fettsäuren, insbesondere der Dimerfettsäure, oder von carboxylgruppenhaltigen difunktionellen Polyestern mit Epichlorhydrin, Glycidol oder insbesondere Diglycidylether des Bisphenols A (DGEBA).

Als flexibilisierend wirkende Epoxidharze können weiterhin Umsetzungsprodukte der vorgenannten Di- oder Polyamine mit einem Carbonsäurehydrid oder Polyanhydrid und einem Polyphenol oder Aminophenol mit nachfolgender Umsetzung dieses Zwischenproduktes mit einem Epoxidharz eingesetzt werden. Derartige Umsetzungsprodukte als flexibilisierende Zusätze zu Epoxidharz-Bindemitteln, sind Gegenstand der WO 00/37554 sowie der noch unveröffentlichten DE 10017783.2 und der DE 10017784.0. Die Verwendung der dort beschriebenen flexibilisierend wirkenden Umsetzungsprodukte der vorgennannten Art sind ausdrücklich auch Gegenstand der erfindungsgemäß zu verwendenden Epoxidharz-Bindemittel-Zusammensetzungen.

Als Elastomer-modifiziertes Epoxidharz wird ein Umsetzungsprodukt eines Epoxidharzes mit einem carboxylgruppenhaltigen 1,3-Dien-Copolymeren mit polaren Comonomeren verwendet. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

Weiterhin können als Dien-Copolymer auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich -30°C haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 60°C hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden aufgebaut.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel können weiterhin sogenannte "Reaktiv-Verdüner" enthalten. Als Reaktiv-Verdüner im Sinne dieser Erfindung sind dabei niedrig viskose Epoxy-Verbindungen zu verstehen, die mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten. Beispiele sind das die Epoxid des Vinylbenzols, das Epoxid des Monovinylcyclohexans, Epoxipentylether, epoxidierte Cyclohexenylverbindungen, Limonen-Diepoxid, 2-Vinyl-5,6-epoxybicycloheptan, 2-(1,2-Epoxyethyl)-5,6-epoxybicycloheptan, 1,4-Butandiol-diglycidylether, Cardura E (Fa.Shell), Bis-(2,3-epoxy-2-methyl-propyl)ether, 2,3-Epoxy-2-methylpropylether von Alkylenglycolen, 3,4 Epoxy-hexahydrobenzylglycidylether, Glycidylether von $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -Alkoholen, Allylglycidylether, Butylglycidylether, Vinylglycidylether, Styroloxid und Octylenoxid.

Da die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel vorzugsweise einkomponentig ausgebildet sind und in der Hitze härtbar sein sollen, enthalten sie weiterhin einen Härter und/oder zusätzlich einen oder mehrere Beschleuniger.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten a), b) und c) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen eingesetzt

werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Heptamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanoguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate seien alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethyl-ethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponentigen, hitzehärtenden Bindemittel ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Aryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ - bis C₁₂-Alkyylimidazole oder N-Arylimidazole. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer Kombination aus Härter und Beschleuniger in Form von sog. beschleunigten Dicyandiamiden in feinvermahlener Form. Dadurch erübrigt sich der separate Zusatz von katalytisch wirksamen Beschleunigern zu dem Epoxid-Härtungssystem.

Zum Erzielen der Aufschäumung während des Härungsvorganges können prinzipiell alle gängigen Treibmittel verwendet werden, beispielhaft genannt seien

organische Treibmittel aus der Klasse der Azoverbindungen, N-Nitrosoverbindungen, Sulfonylhydrazide oder Sulfonylsemicarbazide. Für die erfindungsgemäß zu verwendenden Azoverbindungen seien beispielhaft das Azobisisobutyronitril und insbesondere das Azodicarbonamid genannt, aus der Klasse der Nitrosoverbindungen sei beispielhaft das Di-Nitroso-pentamethylentetramin genannt, aus der Klasse der Sulfohydrazide das 4,4'-Oxybis(benzolsulfonsäurehydrazid), das Diphenylsulfon-3,3'-disulfohydrazid oder das Benzol-1,3-disulfohydrazid und aus der Klasse der Semicarbazide das p-Toluolsulfonylsemicarbazid genannt. Es können auch Treibmittel auf rein anorganischer Basis verwendet werden, wie z.B. Azide, Carbonate bzw. Hydrogencarbonate in Kombination mit festen Säuren sowie insbesondere die aus der WO 95/07809 oder US-A- 5612386 bekannten Alkalimetall-Silikat-basierenden expandierbaren Treibmittel.

An die Stelle der vorgenannten Treibmittel können auch die sogenannten expandierbaren Mikrohohlkugeln ("expandable microspheres"), d.h. nicht expandierte thermoplastische Polymerpulver treten, die mit niedrigsiedenden organischen Flüssigkeiten getränkt bzw. gefüllt sind. Derartige "Microspheres" sind beispielsweise in der EP-A-559254, der EP-A-586541 oder der EP-A-594598 beschrieben. Obwohl nicht bevorzugt, können auch bereits expandierte Mikrohohlkugeln verwendet bzw. mit verwendet werden. Gegebenenfalls können diese expandierbaren / expandierten Mikrohohlkugeln in beliebigem Mengenverhältnis mit den oben genannten "chemischen" Treibmitteln kombiniert werden. Die chemischen Treibmittel werden in schäumbaren Zusammensetzungen in Mengen zwischen 0,1 und 3 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2 Gew. %, die Mikrohohlkugeln zwischen 0,1 und 4 Gew. %, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2 Gew. % verwendet.

Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden, insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Calcium-Magnesium-Carbonate, Silicate, Schwerspat, Graphit sowie Ruß. Auch blättchenförmige Füllstoffe, wie z.B. Vermiculit, Glimmer, Talk oder ähnliche Schichtsilikate, sind als Füllstoffe geeignet. Konkrete Beispiele für

silikatische Füllstoffe sind Aluminium-Magnesium-Calcium-Silikate z.B. Wollastonit oder Chlorit.

Es kann ggf. zweckmäßig sein, daß zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenvorbehandelt ist, insbesondere hat sich bei den verschiedenen Calciumcarbonaten bzw. Kreiden eine Beschichtung mit Stearinsäure zur Verminderung der eingetragenen Feuchtigkeit und zur Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der ausgehärteten Zusammensetzung als zweckmäßig erwiesen.

Zusätzlich zu den vorgenannten anorganischen Füllstoffen können auch feinteilige, thermoplastische Polymerpulver als Füllstoffe verwendet werden. Beispiele für geeignete thermoplastische Polymerpulver sind Polypropylen, Polyethylen, thermoplastische Polyurethane, (Meth)acrylat- Homo- oder Copolymere, Styrolcopolymere, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetale, wie z.B. Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und dessen Copolymere, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Typischerweise haben diese Polymerpulver eine mittlere Korngröße von unter 1mm, vorzugsweise unter 350 µm, ganz besonders bevorzugt unter 100 µm.

Zusätzlich enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Regel zwischen 1 und 15 Gew.%, vorzugsweise zwischen 1,5 und 10 Gew.% Calciumoxid. Der Gesamtanteil an Füllstoffen in der Formulierung kann zwischen 10 und 70 Gew.% variieren, der Vorzugsbereich liegt zwischen 25 und 60 Gew.%. Dabei beträgt das Harz-(Bindemittel) zu Füllstoff-Verhältnis 40:60 bis 80:20, vorzugsweise 70:30.

Gegen den thermischen, thermooxidativen oder Ozonabbau der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können konventionelle Stabilisatoren, wie z.B. sterisch gehinderte Phenole oder Aminderivate eingesetzt werden, typische Mengenbereiche für diese Stabilisatoren sind 0,1 bis 5 Gew.%.

Obwohl die Rheologie der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen normalerweise durch die Auswahl der Füllstoffe und das Mengenverhältnis der

niedermolekularen Flüssig-Polymere in den gewünschten Bereich gebracht werden kann, können konventionelle Rheologiehilfsmittel wie z.B. pyrogene Kieselsäuren, Bentone oder fibrillierte oder Pulpkurzfasern im Bereich zwischen 0,1 und 7 % zugesetzt werden. Außerdem können weitere konventionelle Hilfs- und Zusatzmittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Verwendung finden.

Ein erfindungsgemäßes Ziel ist es, die Epoxidharz-haltigen Bindemittel zur Herstellung von spezifisch leichten Strukturen einzusetzen. Daher enthalten sie zusätzlich zu den vorgenannten "normalen" Füllstoffen sog. Leichtfüllstoffe, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Glashohlkugeln, Flugasche (Fillite), Kunststoffhohlkugeln auf der Basis von Phenolharzen, Epoxidharzen oder Polyestern, keramischen Hohlkugeln oder organischen Leichtfüllstoffen natürlichen Ursprungs wie gemahlene Nußschalen, beispielsweise die Schalen von Cashewnüssen, Kokosnüssen oder Erdnußschalen sowie Korkmehl oder Kokspulver. Besonders bevorzugt werden dabei solche Leichtfüllstoffe auf der Basis von Mikrohohlkugeln.

Die expandierbaren bzw. expandierten Kunststoffmikrohohlkugeln auf der Basis von Polyvinylidenchloridcopolymeren sind unter den Namen Dualite bzw. Expancel von den Firmen Pierce & Stevens bzw. Casco Nobel im Handel erhältlich.

Weiterhin können die erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Haftvermittler, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten. Je nach Anforderungsprofil an das Mehrschichtlaminat in Bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, die geforderte Versteifungswirkung, die Umformbarkeit sowie der klebende Verbund zu den Substraten können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

13

(a)	festes Epoxidharz	25 – 50 Gew.%
(b)	flüssiges Epoxidharz	10 – 50 Gew.%
(c)	flexibilisierendes Epoxidharz	1 bis 25 Gew.%
(d)	Elastomer-modifiziertes Epoxidharz	2 bis 10 Gew.%
(e)	Reaktivverdünner	0 bis 5 Gew.%
(f)	Härter und Beschleuniger	1,5 bis 8 Gew.%
(g)	Treibmittel	0 bis 5 Gew.%
(h)	Leichtfüllstoff	0 – 40 Gew.%
(i)	Füllstoffe	5-20 Gew.%
(j)	Fasern	0 – 5 Gew.%
(k)	Pigmente	0 – 1 Gew.%

Diese Bindemittel haben Severs-Viskositäten von etwa 170 g/min (Düse 4, 3 bar, 25°C). Sie härten beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 160°C und 200°C in 30 sec. bis 15 min., vorzugsweise bei 170°C in 1 bis 3 min. aus.

In der organischen Bindemittelmatrix der Zwischenschicht des Laminates befindet sich in der Regel eingebunden ein Flächengebilde. Für dieses Flächengebilde können im Prinzip eine Vielzahl von Materialien verwendet werden, beispielhaft erwähnt seien "Nonwovens", Vliese, Gewebe, Gewirke auf der Basis einer Vielzahl von Kunststoff - Fasern wie z.B. Polyesterfasern, Polypropylenfasern, Polyamidfasern, Kohlenstofffasern oder auch Glasfasern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können diese Flächengebilde aus einem Streckmetallgitter, einem Drahtgitter, einem Stegblech- oder einem Lochblech bestehen. Derartige metallische Flächengebilde sind beispielsweise aus der WO 00/13890 oder aus der DE-A-3935120 bekannt. Die dort genannten Flächengebilde für Zwischenschichten von Mehrschichtlaminaten sind ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Die beiden äußeren Metallbleche des Laminates haben eine Dicke zwischen 0,1 und 0,5 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 mm. Dabei können diese Bleche normale Stahlbleche, aber auch nach den diversen Verzinkungsverfahren veredelte Stahlbleche sein, genannt seien hier die elektrolytisch verzinkten oder feuerverzinkten Bleche sowie die entsprechenden thermisch nachbehandelten

oder verzinkten oder nachträglich phosphatierten Stahlbleche sowie Aluminiumbleche.

Das Laminat hat dabei eine Gesamt - Schichtstärke zwischen 1 mm und 2 mm, vorzugsweise zwischen 1,2 und 1,8 mm.

Wie eingangs erwähnt, werden die oben genannten 1-Komponentigen hitzehärtenden Kleb-/Dichtstoff - Zusammensetzungen zur Herstellung von Mehrschichtlaminaten verwendet, die vorzugsweise Rohbau in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Die Härtung der Zusammensetzungen soll in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 240 °C in etwa 10 bis 35 min. , ggf. zweistufig, stattfinden. Vorzugsweise finden im Rohbau Temperaturen zwischen 160 und 200 °C Verwendung. Ein entscheidender Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Zusammensetzungen ist, daß auch hier alle Vorteile der an sich bekannten Epoxid-basierenden Kleb-/Dichtstoffe genutzt werden können, d.h. sie weisen eine gute alterungs-beständige Haftung auf den diversen verzinkten Stählen wie z.B. elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten sowie den entsprechenden thermisch nachbehandelten oder verzinkten und nachträglich phosphatierten Stahlblechen sowie unverzinkten Stählen und Aluminium auf, auch wenn die Substrate noch mit den diversen Korrosionsschutz- und/oder Tiefziehölen versehen sind.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Erfindungsgegenstandes darstellen soll, sie sollen nur in modellhafter Weise konkrete Ausführungsbeispiel illustrieren. Wenn nicht anders angegeben, sind bei Zusammensetzungen alle Mengenangaben Gewichtsteile.

Beispiele

Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Mehrschicht-Laminaten wurden zwei Bindemittel - Zusammensetzungen auf Basis von Epoxidharzen verwendet.

Bindemittel 1:

Epoxidharz auf Basis Bisphenol A und Epichlorhydrin (DGEBA)	51,6
Flexibilisiertes Epoxidharz (Ester-Epoxidharz, kettenverlängert, difunktionell, Epoxidequivalent 480)	11,4
Elastomer-modifiziertes Epoxidharz auf Basis Epichlorhydrin /Bisphenol F, modifiziert mit einem "toughening agent", Epoxidequivalent 198, Viskosität bei 100 °C 300 mPa.s (Kegel/Platte)	7,0
Dicyandiamid	7,1
Calciumcarbonat (gemahlene Kreide)	13,9
Calciumoxid	4,5
Beschleuniger (Epoxidharze-Amin-Addukt, Imidazol-modifiziert)	3,0
Reaktivverdünner (Monoglycidylether isomerer C ₁₃ /C ₁₅ Alkylalkohole)	1,5

Bindemittel 2:

DGEBA	34,0
Flexibilisiertes Epoxidharz	8,0
Elastomermodifiziertes Epoxidharz	5,0
Dicyandiamid	4,5
Kreide	9,0
Talkum	30,0
Eisenoxid (Pigment)	4,5
Calciumoxid	3,0
Beschleuniger	1,0
Reaktivverdünner	1,0

Die vorgenannten Bindemittel wurden auf ein Polypropylengewebe aufgetragen. Dieses beschichtete Gewebe wurde dann beidseitig mit zwei 0,25 mm dicken Stahlblechen verpresst und das so gebildete Laminat ausgehärtet. Die so

16

hergestellten mehrschichtigen Lamine zeigten im 3-Punkt oder 4-Punkt Biegetest in Anlehnung an die DIN 53293 ausgezeichnete Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Laminat herstellbar, aus zwei äußeren Metallblechen und einer Zwischenschicht aus einer Bindemittelmatrix sowie ggf. einem in das Bindemittel eingebundenen Flächengebilde, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel-Zusammensetzung mindestens ein Epoxidharz, eine flexibilisierte Epoxiverbindung und ein Elastomer-modifiziertes Epoxidharz enthält.
2. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz ein Diglycidylether des Bisphenols A, des Bisphenols F oder ein Glycidylether eines Novolakharzes ist.
3. Laminat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flexibilisierte Epoxiverbindung ein Umsetzungsprodukt eines Epoxidharzes gemäß Anspruch 2 mit einem aminoterminierten Polyoxyalkylenglycol, einer Dimerfettsäure, einem Polyurethanprepolymer, einem aminoterminierten oder phenolterminierten Polyimid oder Polyamid oder deren Mischungen ist.
4. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Elastomer-modifizierte Epoxidharz ein Umsetzungsprodukt eines Epoxidharzes gemäß Anspruch 2 mit einem carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, eines Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeren oder eines Butadien-(meth)acrylat-Styrol-Copolymeren ist
5. Laminat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guamidine, Amino-guamidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger sowie gegebenenfalls Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.

6. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zusätzlich thermoplastische Polymerpulver ausgewählt aus Vinylacetat- Homo- oder Copolymer, Ethylenvinylacetat-Copolymer, Vinylchlorid- Homo- oder Copolymer, Styrol- Homo- oder Copolymer, (Meth)acrylat- Homo- oder Copolymer oder Polyvinylbutyral oder eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Polymeren enthält, die eine mittlere Korngröße von unter 1mm, vorzugsweise unter 350 µm, ganz besonders bevorzugt unter 100 µm haben.
7. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zusätzlich Reaktivverdünner und / oder Weichmacher enthält.
8. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem Treibmittel enthält, ausgewählt aus expandierbaren Microhohlkugeln oder aus der Gruppe der organischen oder anorganischen Treibmittel Azoverbindungen, insbesondere Azobisisobutyronitril oder Azodicarbonamid, der Nitroverbindungen, insbesondere Di-Nitrosopentamethyltetramin, der Sulfohydrazide, insbesondere das 4,4'-Oxybis(benzolsulfonsäurehydrazid), und der Semicarbazide, insbesondere das p-Toluolsulfonylsemicarbazid oder expandierbare Alkalimetall-Silikat-Zusammensetzungen.
9. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem zusätzlich Füllstoffe, expandierte Microhohlkugeln, Rheologiehilfsmittel, Haftvermittler und/oder Alterungsschutzmittel enthält.
10. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei äußeren Metallbleche eine Dicke zwischen 0,1 und 0,5 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 mm haben.

11. Laminat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebilde ein Streckmetallgitter, ein Drahtgitter, ein Stegblech oder ein Lochblech ist.
12. Laminat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebilde eine Dicke zwischen 0,7 und 1,2 mm, vorzugsweise von etwa 1 mm hat.
13. Laminat nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebilde mit den beiden äußeren Blechen in elektrisch leitender Verbindung steht.
14. Laminat nach Anspruch 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtschichtstärke des Laminats zwischen 1 mm und 2 mm, vorzugsweise zwischen 1,2 und 1,8 mm liegt.
15. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Laminates gemäß Anspruch 1 bis 14, gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte
 - a) Auftragen einer härtbaren Bindemittelzusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 mit Hilfe einer Breitschlitzdüse oder einem Walzenauftragsgerät auf eine Blechtafel,
 - b) Aufbringen des Flächengebildes auf die Bindemittelzusammensetzung
 - c) Fügen der zweiten Blechtafel
 - d) Gegebenenfalls Verpressen des Verbunds auf den vorbestimmten Abstand
 - e) Aushärten der Epoxid-Klebemittelschicht durch Erwärmung des Verbundes auf Temperaturen zwischen 80° C und 250° C , vorzugsweise zwischen 160° C und 200° C
16. Verwendung eines Laminates nach Anspruch 15 zur Herstellung von Leicht-Bauteilen für den Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere den Automobilbau.
17. Verwendung nach Anspruch 16 zur Herstellung von gewichtsoptimierten Leicht-Bauteilen mit akustischer und /oder versteifender Wirkung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ☐ onal Application No

PCT/EP 01/14133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09J163/00 B32B15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09J B32B B60R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 39 931 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 9 March 2000 (2000-03-09) cited in the application the whole document	1-7, 11, 15-17
Y	DE 198 58 921 A (HENKEL TEROSON GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) cited in the application page 3, line 33-60 page 4, line 16-34 page 5, line 28-43 page 5, line 56-58 page 6, line 11-48 claims 1-6, 9, 10, 14	1-7, 11, 15-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 2002

Date of mailing of the international search report

03/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/14133

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 308 664 A (CIBA GEIGY AG) 29 March 1989 (1989-03-29) page 3, line 1-5 page 3, line 37 -page 4, line 5 page 15, line 41-50 -----	1-7
A	US 4 707 397 A (MORIMURA YASUHIRO ET AL) 17 November 1987 (1987-11-17) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14133

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19839931	A	09-03-2000	DE 19839931 A1	09-03-2000
			WO 0013890 A2	16-03-2000
			EP 1113946 A2	11-07-2001
DE 19858921	A	21-06-2000	DE 19858921 A1	21-06-2000
			AU 1975700 A	12-07-2000
			BR 9916372 A	18-09-2001
			CN 1330684 T	09-01-2002
			CZ 20012245 A3	14-11-2001
			WO 0037554 A1	29-06-2000
			EP 1155082 A1	21-11-2001
			TR 200101730 T2	22-10-2001
EP 0308664	A	29-03-1989	BR 8804345 A	21-03-1989
			CA 1330143 A1	07-06-1994
			DE 3864484 D1	02-10-1991
			EP 0308664 A1	29-03-1989
			JP 1090233 A	06-04-1989
			JP 2632194 B2	23-07-1997
			KR 9701714 B1	14-02-1997
			US 5278257 A	11-01-1994
US 4707397	A	17-11-1987	JP 60245550 A	05-12-1985
			JP 1870662 C	06-09-1994
			JP 5083370 B	25-11-1993
			JP 60255426 A	17-12-1985
			US 4789586 A	06-12-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J163/00 B32B15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J B32B B60R

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 39 931 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 9. März 2000 (2000-03-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7, 11, 15-17
Y	DE 198 58 921 A (HENKEL TEROSON GMBH) 21. Juni 2000 (2000-06-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 33-60 Seite 4, Zeile 16-34 Seite 5, Zeile 28-43 Seite 5, Zeile 56-58 Seite 6, Zeile 11-48 Ansprüche 1-6, 9, 10, 14	1-7, 11, 15-17

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :^A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist[&] Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 308 664 A (CIBA GEIGY AG) 29. März 1989 (1989-03-29) Seite 3, Zeile 1-5 Seite 3, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 5 Seite 15, Zeile 41-50 -----	1-7
A	US 4 707 397 A (MORIMURA YASUHIRO ET AL) 17. November 1987 (1987-11-17) das ganze Dokument -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19839931 A	09-03-2000	DE 19839931 A1 WO 0013890 A2 EP 1113946 A2	09-03-2000 16-03-2000 11-07-2001
DE 19858921 A	21-06-2000	DE 19858921 A1 AU 1975700 A BR 9916372 A CN 1330684 T CZ 20012245 A3 WO 0037554 A1 EP 1155082 A1 TR 200101730 T2	21-06-2000 12-07-2000 18-09-2001 09-01-2002 14-11-2001 29-06-2000 21-11-2001 22-10-2001
EP 0308664 A	29-03-1989	BR 8804345 A CA 1330143 A1 DE 3864484 D1 EP 0308664 A1 JP 1090233 A JP 2632194 B2 KR 9701714 B1 US 5278257 A	21-03-1989 07-06-1994 02-10-1991 29-03-1989 06-04-1989 23-07-1997 14-02-1997 11-01-1994
US 4707397 A	17-11-1987	JP 60245550 A JP 1870662 C JP 5083370 B JP 60255426 A US 4789586 A	05-12-1985 06-09-1994 25-11-1993 17-12-1985 06-12-1988